

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-210365
(P2001-210365A)

(43)公開日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H O 1 M 10/40

テーマコート* (参考)

A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-22245(P2000-22245)

(22)出願日 平成12年1月31日(2000.1.31)

(71)出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 山田 学

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

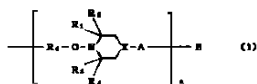
(54) 【発明の名称】 難燃性電解液及び非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池特性に悪影響を与えずに、優れた難燃性を有する難燃性電解液及び該難燃性電解液を用いた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、有機溶媒が一般式（１）で表されるピペリジン化合物を含有することを特徴とする難燃性電解液。

【化1】



(式中、R₁は炭素原子数1~10のアルキル基を表し、R₂、R₃、R₄及びR₅は炭素原子数1~4のアルキル基を表し、nは1~6の整数を表し、

又 >CH— 又は >O— を表し、 n は数値 2~10 のうち

カントリイル基を有し、Aは $-O-$ 、 $-\underset{\text{R}_1}{\text{N}}-$ 又は置換芳香環を有し、

Ⅱ. 叔炭酸塩 1~10 のアルキル基を定す: Ⅱは木炭、炭酸塩 1~10 のエーテル結合を有してもよいアルキル基、n 数のアシル基又はカルボキシ基、又は

$$-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-\left(\text{R}_1-\text{O}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}\right)-\text{R}_2 \quad \text{式中: R}_1 \text{ 和 R}_2 \text{ 为任意基团}$$

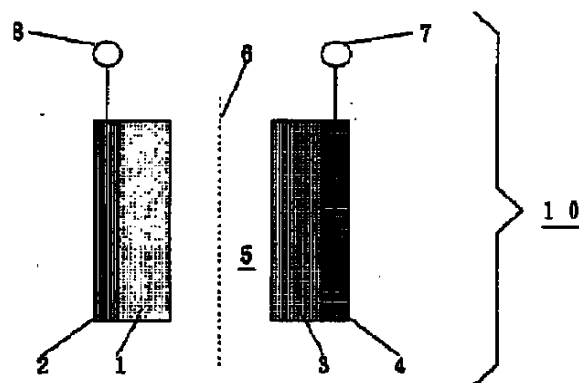
アルキレン基を渡し、R₁は炭素数1~10のアルキル基を有してもよいアル

$\text{R}_1-\text{O}-\text{H}$

 X
 叔丁基: 叔丁基 1-氧七: 叔丁基

$\text{R}_1-\text{O}-\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{X}$ 烷基芳基醚； $\text{R}_2-\text{O}-\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{X}$ 烷基芳基醚； $\text{R}_3-\text{O}-\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{X}$ 烷基芳基醚； $\text{R}_4-\text{O}-\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{X}$ 烷基芳基醚

又、と結合してアムキレン基又はオキサジアルキレン基を示してもよい。

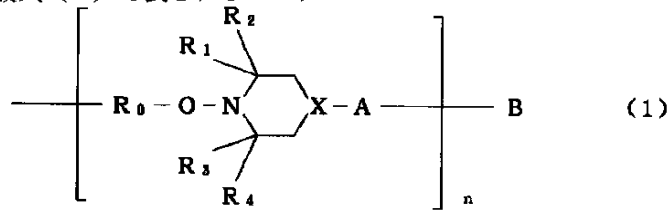


【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において、有機溶媒が一般式(1)で表されるピペリジン*

*化合物を含有することを特徴とする難燃性電解液。

【化1】

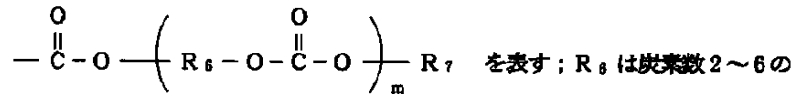


(式中、R₀は炭素原子数1～18のアルキル基を表し、R₁、R₂、R₃及びR₄は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、nは1～6の整数を表し、

Xは $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH} -$ 又は $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{R}$ を表し、Rは炭素数2～10のアル

カントリル基を表し、Aは $- \text{O} -$ 、 $- \text{N} -$ 又は直接結合手を表し、
 $\begin{array}{c} | \\ \text{R}_5 \end{array}$

R₅は炭素数1～10のアルキル基を表す；Bは水素、炭素数1～10のエーテル結合を有してもよいアルキル基、n価のアシル基又はカルバモイル基、又は



アルキレン基を表し、R₇は炭素数1～10のエーテル結合を有してもよいアル

キル基又は $\text{R}_0 - \text{O} - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{X} -$ を表す；mは0又は1を表す；またBは

R₅と結合してアルキレン基又はオキサジアルキレン基を示しても良い)

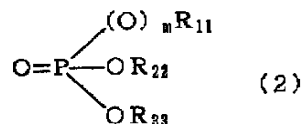
【請求項2】 上記R₀が炭素原子数1～18のアルキル基を表し、R₁、R₂、R₃、R₄がメチル基である 30
請求項1記載の難燃性電解液。

【請求項3】 上記有機溶媒が、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類及びジオキサラン類からなる非水溶媒の群から選ばれた1種以上を含む請求項1又は2記載の難燃性電解液。

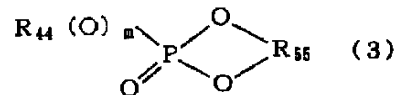
【請求項4】 上記電解質塩が、リチウムイオンとPF₆、BF₄、ClO₄、及びAsF₆のアニオンからなる無機塩、あるいはSO₃CF₃、N(CF₃SO₂)₂、C(CF₃SO₂)₃及びこれらの誘導体のアニオンからなる有機塩の群より選ばれる少なくとも1種又は 40
2種以上の塩との組み合わせからなる請求項1、2又は3記載の難燃性電解液。

【請求項5】 下記一般式(2)及び/又は(3)で表されるリン酸エステル化合物を含有する請求項1～4のいずれかに記載の難燃性電解液。

【化2】



【化3】



(R₁₁、R₂₂、R₃₃、R₄₄は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はフッ素原子置換アルキル基を表し、R₁₁、R₂₂、R₃₃は互いに異なっていてもよい；R₅₅は炭素数2～8の直鎖状又は分枝状のアルキレン基を示す；mは0又は1を示す)

【請求項6】 請求項1～5に記載の難燃性電解液を含む非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、難燃性に優れた非水電解液に関し、より詳細には、特定の構造を有するピペリジン化合物、さらに必要に応じてリン化合物を含有する難燃性電解液に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ノート型パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の携帯機器の小型軽量化のために、より高いエネルギー密度を持つ二次電池の必要性が高まっている。また、大気汚染物質を排

出しない電気自動車の実用化が検討されている。しかし、電気自動車の実用化のためには、現状の鉛電池よりも高いエネルギー密度を持つ電池の開発が必要である。

【0003】このような高いエネルギー密度を有する電池として、リチウム電池が知られている。リチウム電池には非水電解液として、高誘電率溶媒であるプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン等の溶媒に低粘度の溶媒としてジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン等を混合した溶媒に LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCl_4 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等の電解質を溶解したものが用いられている。

【0004】しかし、このような非水電解液に用いられる溶媒は、燃え易い化合物であるため、ショート等により火災の原因となる恐れがある。負極活物質がリチウム又はリチウム合金であるリチウム電池において、放電反応では、負極を構成する負極活物質中から電解液中にリチウムイオンが溶け出すと同時に、電解液中のリチウムイオンが正極を構成する正極活物質中に取り込まれる。一方、充電反応では、電解液中のリチウムイオンが負極活物質中にリチウムとして取り込まれる。この場合、リチウムイオンはリチウム金属として析出すると同時に、正極活物質中のリチウムは電解液中に溶け出していく。一般に、このような充電反応が起こる充電時に、負極においてリチウム金属として析出したリチウムが、リチウム表面に均一に析出せず、局所的に析出すると、そこを成長核としてリチウムが樹枝状に成長し（デンドライトと呼ばれる）、電解液中を成長し、最後に正極と接触し、ショートを引き起こす。この時、短時間に大電流が流れるために発火する場合がある。特に、高エネルギー密度化された電池では、万一ショートした場合、その電池の持つ高いエネルギーを一度に放出することになるため、火災を防止する対策は不可欠である。

【0005】従来は、外部安全装置を用いて、過充電、過放電、外部ショートによる火災を回避する方法が取られてきた。しかし、電池内部でショートした場合には、外部安全機構は作用しないという問題があった。そこで、外部安全機構に依存しない、安全な電池の開発が必要となっている。

【0006】また、上記負極活物質がリチウム又はリチウム合金でなく、リチウムイオンを吸蔵放出する物質、例えば炭素材料であっても、過充電時には、炭素表面にリチウム金属が析出し、ここが成長核となって、デンドライトが成長し、ショートを引き起こすこともある。

【0007】従来から、外部安全装置に依存しない安全化のための方法として溶媒の難燃化が知られている。難燃化方法としては、電解液にリン酸エステル、ハロゲン化合物等の難燃性化合物を添加することが提案されている。例えば、特開平4-184870号公報、特開平6-283205号公報及び特開平8-22839号公報には、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル化合物を用いることが提案されているが、十分な難燃性を得るためには多量にリン酸エステル化合物を添加する必要がある。しかし、これらの化合物を多量に用いた場合には充放電効率が低下したり、充電時にリチウムが樹枝状に析出する欠点があり、実用上満足できるものではなかった。

【0008】また、特開平2-244565号公報には、電解液のセパレーターへの含浸性を改善するためにホスフェート、ホスホネート等のリン化合物を少量用いることが提案されているが、電解液の難燃性を改善するためにリン酸エステル化合物が有効であることは全く記載されていない。

【0009】さらに、特開平10-154531号公報には、電池の破裂反応を改善するためにヒンダードアミン系化合物を添加することが提案されているが、電解液の難燃性に関しては何ら記載もされていない。

【0010】従って、本発明の目的は、電池特性に悪影響を与えずに、優れた難燃性を有する難燃性電解液及び該難燃性電解液を用いた非水電解液二次電池を提供することにある。

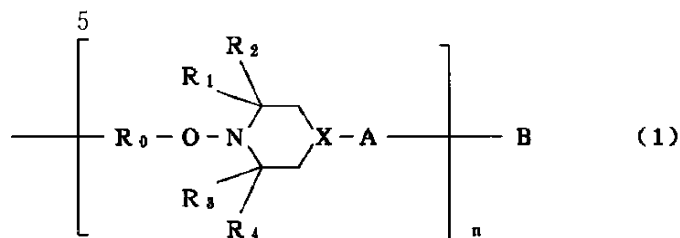
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等はかかる現状に鑑み種々検討を重ねた結果、特定の構造を有するピペリジン化合物、さらに必要に応じてリン化合物を含有させた難燃性電解液を用いることにより、電解液の発火が抑制され、電池の安全性向上に有効であるとの知見を得た。

【0012】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、電解質塩を有機溶媒に溶解した電解液において該有機溶剤が一般式(1)で表されるピペリジン化合物を、さらに必要に応じて、一般式(2)及び/又は(3)で表されるリン酸エステル化合物を含有することを特徴とする難燃性電解液及び該難燃性電解液を用いた非水電解液二次電池を提供するものである。

【0013】

【化4】

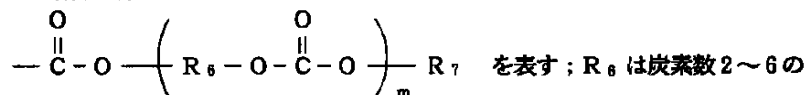


(式中、 R_0 は炭素原子数1～18のアルキル基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、 n は1～6の整数を表し、

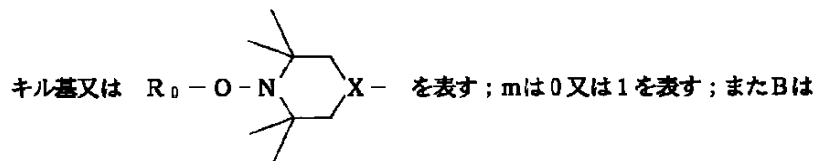
X は >CH— 又は >O—O—R を表し、 R は炭素数2～10のアル

カントリル基を表し、 A は —O— 、 —N— 又は直接結合手を表し、
 R_5

R_5 は炭素数1～10のアルキル基を表す； B は水素、炭素数1～10のエーテル結合を有してもよいアルキル基、 n 価のアシル基又はカルバモイル基、又は



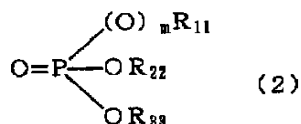
アルキレン基を表し、 R_7 は炭素数1～10のエーテル結合を有してもよいアル



R_5 と結合してアルキレン基又はオキサジアルキレン基を示しても良い)

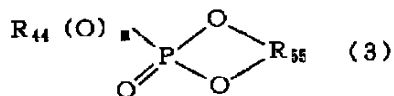
【0014】

【化5】



【0015】

【化6】



(R_{11} 、 R_{22} 、 R_{33} 、 R_{44} は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はフッ素原子置換アルキル基を表し、 R_{11} 、 R_{22} 、 R_{33} は互いに異なってもよい； R_{55} は炭素数2～8の直鎖状又は分枝状のアルキレン基を示す； m は0又は1を示す)

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の難燃性電解液及び非水電解液二次電池について詳述する。

【0017】上記一般式(1)で表される化合物において、 R_0 で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、イソブチル、アミル、第2アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第2オクチル、

2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル等が挙げられ、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチルが挙げられる。また、 X 中の R で表されるアルカントリル基としては、エタントリル、プロパントリル、ブタントリル、トリメチルプロパントリル、トリメチルエタントリル等が挙げられる。 A で表される N—R_5 中の R_5 としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、イソブチル、アミル、第2アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第2オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。 B で表され n 価のアシル基又はカルバモイル基としては、例えば、アセチル、ベンゾイル、4-トリフルオロメチルベンゾイル、サリチロイル、オキサロイル、ジブチルカルバモイル、トリレンジカルバモイル、ヘキサメチレンジカルバモイル、マロニル、スクシニル、アジポイル、フタロイル、プロパン-1, 2, 3-トリカルボニル、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボニル等が挙げられる。 R_6 で表されるアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン等が挙げられる。 B 及び R_7 で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、第3ブチル、イソブチル、アミル、第2アミル、ヘキシル、ヘプチル、

ル、オクチル、イソオクチル、第2オクチル、2-エチルヘキシル、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、エトキシエチル等が挙げられる。R₂とBが結合して形成するアルキレン基としてはエチレン、1,2-プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン等が挙げられ、オキサジアルキレン基としてはオキサジエチレン等が挙げられる。

【0018】上記一般式(1)で表されるピペリジン化合物としては、特に合成方法は限定されないが、例えばヒンダードアミン化合物系を過酸化水素等の過酸化化合物と金属酸化物触媒によってN-オキシピペリジン化合物が得られ、このN-オキシピペリジン化合物とクロロベンゼンのような不活性溶媒中でのジ-*t*-ブチルパーオキシドの熱分解により発生するメチルラジカルとの反応により合成できる。

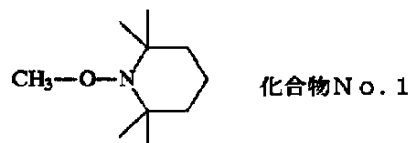
【0019】上記ヒンダードアミン系化合物としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリドン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルメチルメタクリレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルスチアレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2,4-ジクロロ-

* 6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2,4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1,5,8,12-テトラキス[2,4-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,6,11-トリス[2,4-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-{トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ}エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等が挙げられる。

【0020】従って、上記一般式(1)で表される化合物としては、下記化合物No. 1~No. 19等が挙げられる。しかし、これにより、本発明は何ら制限を受けるものではない。

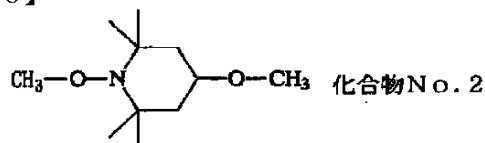
【0021】

【化7】



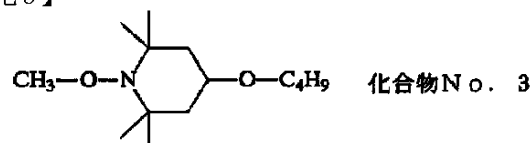
【0022】

【化8】



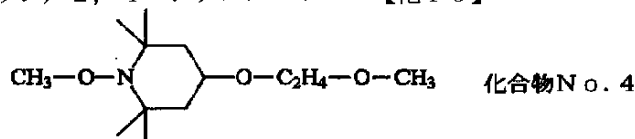
【0023】

【化9】



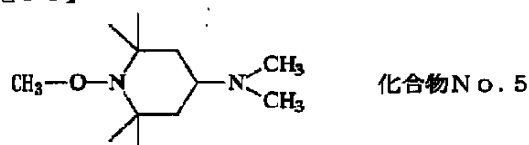
【0024】

【化10】



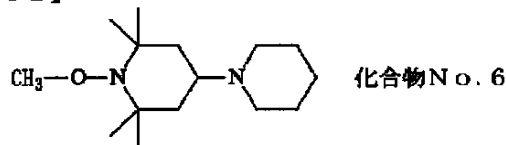
【0025】

【化11】



【0026】

【化12】



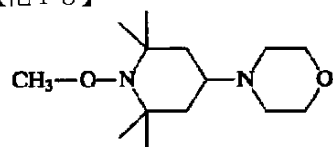
50 【0027】

9

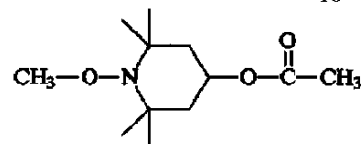
10

【化13】

*



化合物No. 7



化合物No. 8

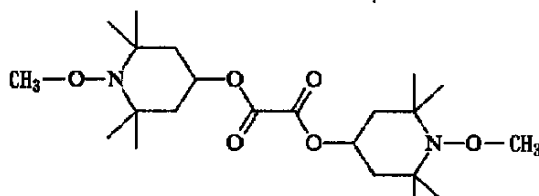
【0029】

【化15】

【0028】

【化14】

*



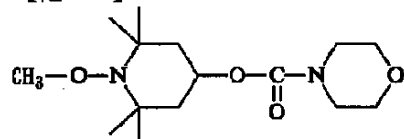
化合物No. 9

【0030】

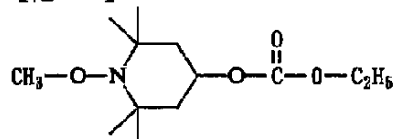
【化16】

※【0032】

【化18】



化合物No. 10



化合物No. 12

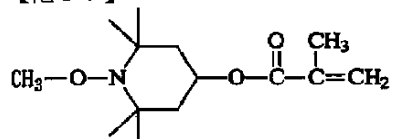
【0031】

【化17】

20

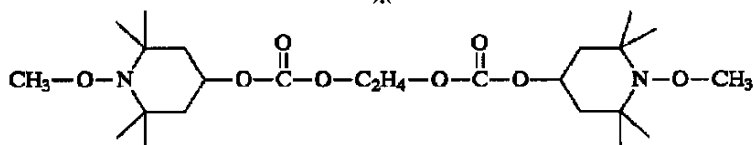
【0033】

【化19】



化合物No. 11

※

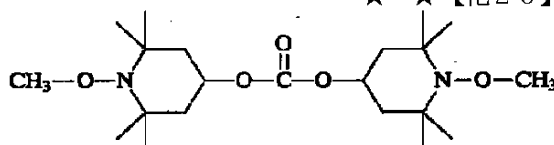


化合物No. 13

【0034】

★

★【化20】



化合物No. 14

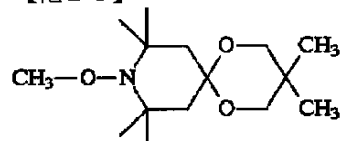
【0035】

【化21】

☆

【0036】

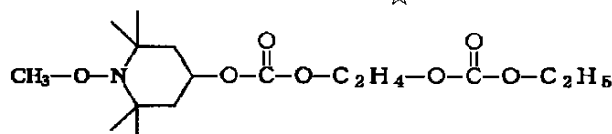
【化22】



化合物No. 15

40

☆

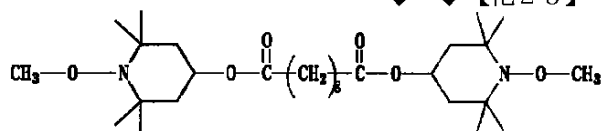


化合物No. 16

【0037】

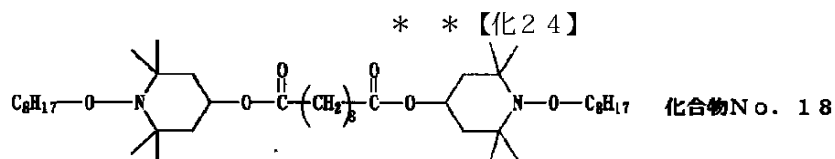
◆

◆【化23】

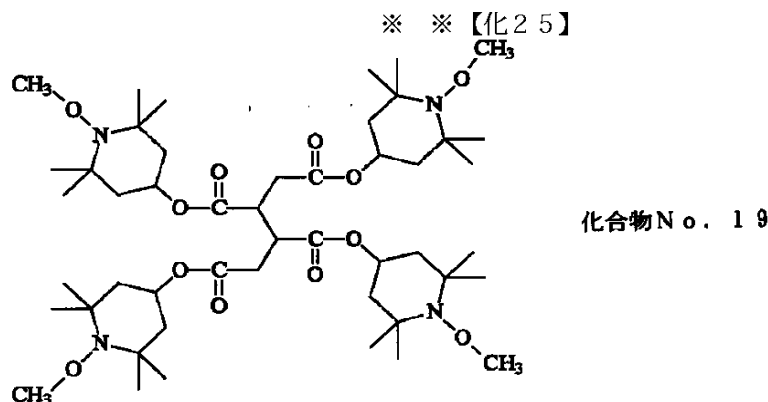


化合物No. 17

【0038】



【0039】



【0040】上記一般式(1)で表される化合物の使用量は、電解液を構成する有機溶媒に対して0.01~30質量%が好ましく、0.1~20質量%が特に好ましい。上記一般式(1)で表される化合物の使用量が0.01質量%未満では十分な難燃化効果が得られず、30質量%を超えて添加すると電池としての特性を低下させるので好ましくない。

【0041】有機溶媒としては、通常非水電解液二次電池の電解液に用いられる有機溶媒であれば特に限定されず、例えば、カーボネート化合物、ラクトン化合物、エーテル化合物、スルホラン化合物、ジオキソラン化合物、ケトン化合物、ニトリル化合物、ハロゲン化炭化水素化合物等が挙げられ、具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレングリコールジメチルカーボネート、プロピレングリコールジメチルカーボネート、エチレングリコールジエチルカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム等のエーテル類；スルホラン、3-メチルスルホラン等のスルホラン類；1,3-ジオキソラン等のジオキソラン類；4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；その他メチルホルメート、ジメチルホルムアミド、ジメチルチオホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、また、これらの複数の混合物であってもよい。これら有機溶剤のうち、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類及びジオキソラン類が電解質の溶解性、誘電率及び粘度において優れるので好ましい。

【0042】また、本発明に用いられる非水電解液の電解質塩としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、CF₃SO₃Li、N(CF₃SO₂)₂Li、C(CF₃SO₂)₃Li、LiI、LiAlCl₄、NaClO₄、NaBF₄、NaI等が挙げられ、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆等の無機の塩又は、CF₃SO₃Li、N(CF₃SO₂)₂Li、C(CF₃SO₂)₃Li等の有機のリチウム塩が電気特性に優れるので好ましい。

【0043】上記電解質塩は、その電解液中の濃度が、0.1~3.0モル/リットル、特に0.5~2.0モル/リットルとなるように上記有機溶媒に溶解することが好ましい。該電解質塩の濃度が0.1モル/リットルより小さいと十分な電流密度が得られないことがあり、3.0モル/リットルより大きいと電解液の安定性を損なうことがある。

【0044】また、上記一般式(1)で表されるN-オキシルー2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリジン化合物に加えて、さらに一般式(2)及び/又は

(3)で表されるリン酸エステル化合物を電解液を構成する有機溶媒に含有させることにより難燃性がさらに向上する。上記一般式(2)及び/又は(3)で表されるリン酸エステル化合物において、R₁₁、R₂₂、R₃₃、R₄₄で表される炭素数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2ブチル、t-ブチル、イソブチル等が挙げられる。またフッ素原子置換アルキル基としては、トリフルオロエチル、ジフルオロエチル、モノフルオロエチル、ペンタフルオロプロピル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、1,1,1-トリフルオロイソプロピル、1,3-ジフルオロ-2-プロピル、ヘキサフルオロイソプロピル、2,2,3,3,4,4,4-ヘptaフルオロイソプロピル、2,2,3,3,4,4,4-ヘキサフル

オロブチル、ヘキサフルオロ-2-メチルイソプロピル、3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブチル、4, 4, 4-トリフルオロブチル、パーフルオロ-*t*-ブチル等が挙げられる。R₅₅ で表される炭素数2～8の直鎖状又は分枝状のアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、エチルエチレン等が挙げられる。

【0045】一般式(2)で表されるリン酸エステル化合物としては、トリメチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルエチルプロピルホスフェート、メチルジエチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルメタンホスホネート、ジエチルメタンホスホネート、ジメチルエタンホスホネート、ジ- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) メタンホスホネート、ジ- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) エタンホスホネート等が挙げられる。一般式(3)で表されるリン酸エステル化合物としては、メチルエチレンホスフェート、メチルトリメチレンホスフェート、エチルエチレンホスフェート、2, 2, 2-トリフルオロエチルエチレンホスフェート、メチル-2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレンホスフェート、エチレンメタンホスホネート、エチレンエタンホスホネート等が挙げられる。

【0046】上記一般式(2)及び/又は(3)で表されるリン酸エステル化合物の使用量は、電解液を構成する有機溶媒に対して5～100質量%が好ましく、10～100質量%が特に好ましい。5質量%未満では十分な難燃化効果が得られない。

【0047】本発明の難燃性電解液は、有機溶媒に通常公知の方法により上記N-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン化合物及び必要に応じてリン酸エステル化合物及び上記電解質塩を溶解することにより調製することができる。

【0048】また、本発明の非水電解液二次電池は、上記非水電解液二次電池を構成する有機溶媒及び電解質塩の他の構成要件、即ち正極、負極、セパレーター等については特に制限を受けず、従来、非水電解液二次電池に用いられている種々の材料をそのまま使用することができる。

【0049】ここで、上記正極を構成する正極活物質としては、例えば、TiS₂、TiS₃、MoS₃、FeS₂、Li_(1-x)MnO₂、Li_(1-x)Mn₂O₄、Li_(1-x)CoO₂、Li_(1-x)NiO₂、V₂O₅、V₆O₁₃等が挙げられる。なお、該正極活物質の例示におけるxは0～1の数を示す。

【0050】また、上記負極を構成する負極活物質としては、例えば、リチウム、リチウム合金、スズ化合物等の無機化合物、炭素質材料、導電性ポリマー等が挙げられる。

【0051】また、上記セパレーターとしては、例え

ば、熱可塑性樹脂製セパレーターが用いられ、該熱可塑性樹脂製セパレーターの製造に用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルペンテン、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリジメチルシロキサン等及びこれらの混合物が挙げられるが、特に、ポリオレフィンが成形加工性、耐薬品性、機械的強度等の観点から好ましい。

【0052】また、上記熱可塑性樹脂製セパレーターは、短絡による発熱による電池内容物の噴出又は爆発を防止するために、低融点熱可塑性樹脂製膜と高融点熱可塑性樹脂製膜あるいは不織布とを積層させたもの等の複層構造であってもよい。

【0053】上記構成からなる本発明の非水電解液二次電池の形状は特に制限を受けず、扁平型(ボタン型)、円筒型、角型等、種々の形状の電池として使用できる。本発明の非水電解液二次電池は、本発明の効果を損なわない範囲において適宜その構成を変更したものも採用することができる。図1は、本発明の非水電解液二次電池の円筒型の例を示したものである。同図において、1は負極、1'は負極板、1''は負極リード、2は正負集電体、3は正極、4は正極リード、5は電解液、6はセパレーター、7は正極端子、8は負極端子、10は非水電解液二次電池、11はケース、12は絶縁板、13はガasket、14は安全弁、15はPTC素子をそれぞれ示す。

【0054】図2は、本発明の難燃性電解液を用いた、非水電解液二次電池であるリチウム二次電池の基本構成を示す概略図である。図2に示す非水電解液二次電池10であるリチウム二次電池は、少なくともリチウム又はリチウム合金を活物質として構成される負極1、負極集電体2、正極端子7及び負極端子8から構成されている。尚、該リチウム二次電池は必要に応じて、非水電解液二次電池に通常用いられる上記以外の構成材料を使用することができる。

【0055】上記リチウム二次電池は、上記電解液5として、上記一般式(1)で表されるN-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン化合物、さらに必要に応じて前記一般式(2)及び/又は(3)で表されるリン酸エステル化合物を含む本発明の難燃性電解液を用いているため、電解液の発火が抑制され、電池の安全性の向上に有効なものである。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。しかしながら、本発明は下記の実施例によって制限されるものではない。

【0057】〔実施例1～11及び比較例1～7〕

(電解液の難燃性及び電気伝導率の評価方法) プロピレンカーボネート(PC) 100質量部、表1及び表2に示す各2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン化合物X質量部及び表1及び表2に示す各リン酸エステル化合物Y質量部(表1及び表2に配合量表記) からなる有機溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルの濃度で溶解した電解液を2mlシャーレに測り取り、5cmの*

* 炎のバーナーで5秒間燃焼させた後、バーナーを遮断してさらに3分間燃焼し続ける時の酸素指数(O. I.)を測定した。また、インピーダンスメータを用い、10kHzで電気伝導率(mS/cm)を測定した。その結果を表1及び表2に示す。

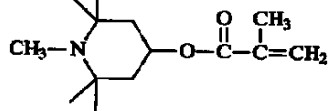
【0058】

【表1】

	ピペリジン化合物		酸素指数	電気伝導率 〔25℃〕 (mS/cm)
	化合物名	X		
実施例	1 化合物 Na11	5	25.0	6.37
	2 化合物 Na12	5	24.5	6.58
	3 化合物 Na14	5	25.5	6.60
	4 化合物 Na15	1	23.5	6.67
	5 化合物 Na15	5	25.0	6.63
	6 化合物 Na15	10	26.0	6.44
比較例	1 —	—	22.0	6.70
	2 比較化合物 Na1	5	22.0	6.06
	3 比較化合物 Na2	5	22.0	4.68

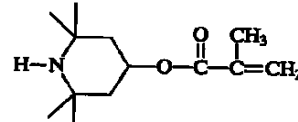
【0059】

【化26】



比較化合物No. 1

※【化27】



比較化合物No. 2

30 【0061】

※【表2】

	ピペリジン化合物		リン化合物		酸素指数	電気伝導率 〔25℃〕 (mS/cm)
	化合物名	X	化合物名	X		
実施例	6 化合物 Na1	5	トリエチルホスフェート	20	31.0	6.02
	7 化合物 Na2	5	トリエチルホスフェート	20	30.5	6.24
	8 化合物 Na4	5	トリエチルホスフェート	20	30.0	6.27
	9 化合物 Na8	5	トリエチルホスフェート	20	31.0	6.14
	10 化合物 Na12	5	トリエチルホスフェート	20	30.0	6.16
	11 化合物 Na12	5	メタンホスホン酸ジエチル	20	30.0	6.03
比較例	4 比較化合物 Na1	5	メタンホスホン酸ジエチル	20	26.0	5.01
	5 比較化合物 Na2	5	トリエチルホスフェート	20	26.0	3.87
	6 —	—	トリエチルホスフェート	20	26.0	6.32
	7 —	—	トリエチルホスフェート	50	28.0	5.54

【0062】 上記の表1及び表2の結果より、本発明で用いる化合物以外の2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン化合物を電解液に含有させても、難燃性の

向上効果は認められないばかりか、電気伝導率を低下させてしまう。また、リン酸エステル化合物による難燃性の向上効果は小さく、多量に配合した場合には電気伝導

率を低下させてしまう。

【0063】これに対し、N-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン化合物、さらに必要に応じてリン酸エステル化合物を含む本発明の難燃性電解液を用いると、少量の添加で電解液の難燃性を向上することが可能であり、安全性向上に有効である。

【0064】

【発明の効果】本発明の難燃性電解液は、N-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン化合物を添加することで、少量のリン酸エステル化合物の添加で難燃性を付与することができ、電池としての性能を低下させることなく、高度の難燃性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の非水電解液二次電池としてのリチウム二次電池（円筒型）の内部構造を断面として示す斜視図である。

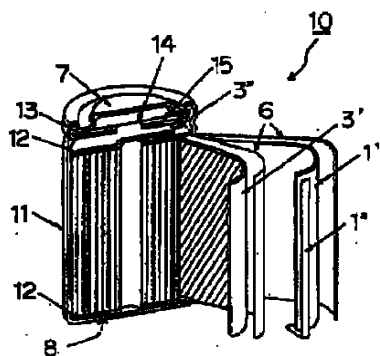
【図2】図2は、本発明の非水二次電池としてのリチウム二次電池の基本構成を示す概図である。

*

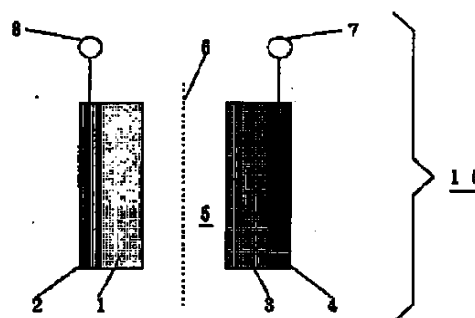
* 【符号の説明】

- 1 : 負極
- 1' : 負極板
- 1'' : 負極リード
- 2 : 正負集電体
- 3 : 正極
- 4 : 正極リード
- 5 : 電解液
- 6 : セパレーター
- 7 : 正極端子
- 8 : 負極端子
- 10 : 非水電解液二次電池
- 11 : ケース
- 12 : 絶縁板
- 13 : ガスケット
- 14 : 安全弁
- 15 : PTC素子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 久保田 直宏
東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK02 AK03 AK05 AL01
AL06 AL12 AL16 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14
DJ09 HJ02

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

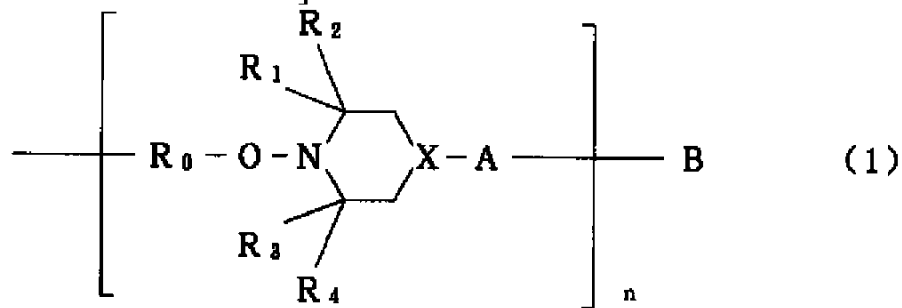
1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 01:02:59 JST 12/25/2009

Dictionary: Last updated 12/14/2009 / Priority: 1. Chemistry / 2. Medical/Pharmaceutical sciences

FULL CONTENTS**[Claim(s)]**

[Claim 1] A fire-resistant electrolyte, wherein an organic solvent contains a piperidine compound denoted by a general formula (1) in an electrolyte which dissolved electrolyte salt in an organic solvent.

[Chemical formula 1]

(式中、 R_0 は炭素原子数 1 ～ 18 のアルキル基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、 n は 1 ～ 6 の整数を表し、

X は $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH -$ 又は $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \end{array} R$ を表し、 R は炭素数 2 ～ 10 のアル

カントリル基を表し、 A は $-O-$ 、 $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ R_5 \end{array}$ 又は直接結合手を表し、

R_5 は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す； B は水素、炭素数 1 ～ 10 のエーテル結合を有してもよいアルキル基、 n 個のアシル基又はカルバモイル基、又は

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array} \left(\begin{array}{c} O \\ || \\ R_6-O-C-O- \end{array} \right)_m R_7$ を表す； R_6 は炭素数 2 ～ 6 の

アルキレン基を表し、 R_7 は炭素数 1 ～ 10 のエーテル結合を有してもよいアル

キル基又は $R_0 - O - N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} X -$ を表す； m は 0 又は 1 を表す；また B は

R₅ と結合してアルキレン基又はオキサジアルキレン基を示しても良い)

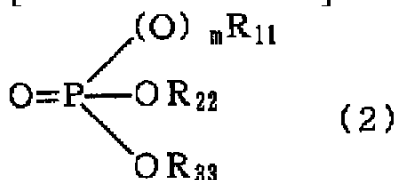
[Claim 2]The fire-resistant electrolyte according to claim 1 whose R₁, R₂, R₃, and R₄ above-mentioned R₀ expresses an alkyl group with 1-18 carbon atoms, and are methyl groups.

[Claim 3]The fire-resistant electrolyte according to claim 1 or 2 in which the above-mentioned organic solvent contains one or more sorts chosen from a group of a nonaqueous solvent which consists of carbonate, lactone, ether, sulfolane, and dioxolanes.

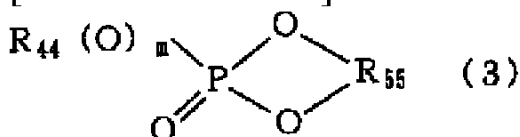
[Claim 4]The above-mentioned electrolyte salt A lithium ion, PF₆, BF₄, ClO₄, And mineral salt which consists of an anion of AsF₆ or SO₃CF₃, The fire-resistant electrolyte according to claim 1, 2, or 3 which consists of combination with at least one sort or two sorts or more of salts chosen from a group of organic salt which consists of an anion of N(CF₃SO₂)₂, C(CF₃SO₂)₃, and these derivatives.

[Claim 5]The fire-resistant electrolyte containing a phosphoric ester compound denoted by the following general formula (2) and/or (3) according to any one of claims 1 to 4.

[Chemical formula 2]



[Chemical formula 3]



O [R₁₁ R₂₂, R₃₃, and R₄₄] [the alkyl group or fluorine atom substituted alkyl group of the straight chain shape of the carbon numbers 1-4, or the letter of branching] [express and] ;m;R₅₅ from which R₁₁, R₂₂, and R₃₃ may differ mutually indicates the alkylene group of the straight chain shape of the carbon numbers 2-8 or the letter of branching to be shows 0 or 1.

[Claim 6]A nonaqueous electrolyte secondary battery containing the fire-resistant electrolyte according to claim 1 to 5.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the piperidine compound which has a specific structure, and the fire-resistant electrolyte which contains phosphorus compounds if needed further in detail about nonaqueous electrolyte excellent in fire retardancy.

[0002]

[Description of the Prior Art]The necessity for a secondary battery with the higher energy density for the

small weight saving of portable devices, such as a notebook PC, a video camera, and a cellular phone, is increasing. Utilization of the electromobile which does not discharge an air pollution substance is considered. However, for utilization of an electromobile, a cell with energy density higher than the present lead cell needs to be developed.

[0003]The lithium battery is known as a cell which has such high energy density. Propylene carbonate which is a high permittivity solvent as nonaqueous electrolyte at a lithium battery, To solvents, such as gamma-butyrolactone and sulfolane, as a solvent of hypoviscosity Dimethoxyethane, What dissolved electrolytes, such as LiBF_4 , LiPF_6 , LiCl_4 , LiAsF_6 , LiAlCl_4 , and LiSiF_6 , in the solvent which mixed tetrahydrofuran, 1,3-dioxolane, etc. is used.

[0004]However, since the solvent used for such nonaqueous electrolyte is a compound which burns easily, there is a possibility of becoming a cause of a fire by short-circuit etc. The lithium ion in an electrolyte is incorporated into the positive active material which constitutes a positive electrode at the same time a lithium ion begins to melt into an electrolyte out of the negative electrode active material in which negative electrode active material constitutes a negative electrode from a discharge reaction in the lithium battery which is lithium or a lithium alloy. On the other hand, in a charge reaction, the lithium ion in an electrolyte is incorporated as lithium into negative electrode active material. In this case, lithium in positive active material begins to melt into an electrolyte at the same time a lithium ion deposits as a lithium metal. If the lithium which deposited as a lithium metal in the negative electrode does not deposit uniformly on the lithium surface but generally deposits locally on it at the time of the charge from which such a charge reaction occurs, By making that into a growth nucleus, lithium grows up to be arborescent (called a dendrite), grows the inside of an electrolyte, finally contacts a positive electrode, and causes short-circuit. At this time, in order that a high current may flow for a short time, it may ignite. Since the high energy which the cell has will be released at once especially in the cell formed into the high energy density if it should short-circuit, the measure which prevents a fire is indispensable.

[0005]Conventionally, the method of avoiding an overcharge, overdischarge, and the fire by external short-circuit has been taken using an external safety device. However, when it short-circuited inside a cell, the external security apparatus had the problem that it did not act. Then, development of a safe cell independent of an external security apparatus is needed.

[0006]Even if the above-mentioned negative electrode active material is lithium or not a lithium alloy but the substance which carries out occlusion discharge of the lithium ion, for example, a carbon material, at the time of an overcharge, a lithium metal may deposit on the carbon surface, this may serve as a growth nucleus, a dendrite may grow, and short-circuit may be caused.

[0007]From the former, fire retardancy-ization of the solvent is known as a method for safe-izing independent of an external safety device. As the fire retardancy-ized method, adding fire-resistant compounds, such as phosphoric ester and a halogenated compound, to an electrolyte is proposed. For example, although using phosphoric ester compounds, such as trimethyl phosphate and tricresyl phosphate, is proposed by JP,H4-184870,A, JP,H6-283205,A, and JP,H8-22839,A, In order to acquire sufficient fire retardancy, the phosphoric ester compound needed to be added so much. However, when these compounds are used so much, charge-and-discharge efficiency falls, or there is a fault to which lithium deposits to arborescent at the time of charge, and it cannot be satisfied practically.

[0008]In order to improve the impregnating ability to the separator of an electrolyte, using a little phosphorus compounds, such as phosphate and phosphonate, is proposed by JP,H2-244565,A, but. In

order to improve the fire retardancy of an electrolyte, it is not indicated at all that a phosphoric ester compound is effective.

[0009]In order to improve the burst reaction of a cell, adding a hindered amine system compound is proposed by JP,H10-154531,A, but the fire retardancy of the electrolyte is not indicated at all, either.

[0010]Therefore, the purpose of this invention is to provide the nonaqueous electrolyte secondary battery using the fire-resistant electrolyte and this fire-resistant electrolyte which have the outstanding fire retardancy, without having a bad influence on a battery characteristic.

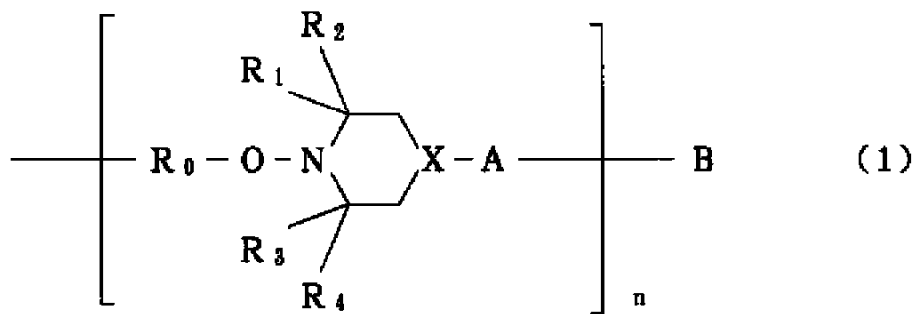
[0011]

[Means for solving problem]By using the piperidine compound which has a specific structure, and the fire-resistant electrolyte which made phosphorus compounds contain if needed further, ignition of an electrolyte was controlled and this invention persons acquired the knowledge of being effective in the improvement in safety of a cell, as a result of repeating examination variously in view of this present condition.

[0012][in the electrolyte which this invention was made based on the above-mentioned knowledge, and dissolved electrolyte salt in the organic solvent] [this organic solvent] [the piperidine compound denoted by a general formula (1)] The nonaqueous electrolyte secondary battery using the fire-resistant electrolyte and this fire-resistant electrolyte containing the phosphoric ester compound denoted by the general formula (2) and/or (3) if needed furthermore is provided.

[0013]

[Chemical formula 4]

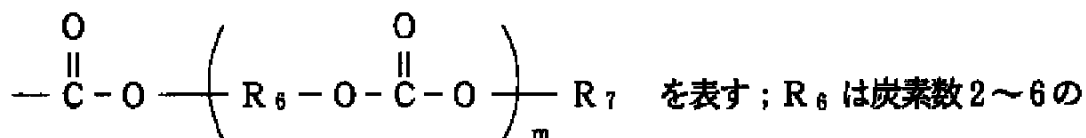


(式中、 R_0 は炭素原子数 1 ～ 18 のアルキル基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、 n は 1 ～ 6 の整数を表し、

X は >CH— 又は >O—O—R を表し、 R は炭素数 2 ～ 10 のアル

カントリル基を表し、 A は —O— 、 —N— 又は直接結合手を表し、
 R_5

R_5 は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す； B は水素、炭素数 1 ～ 10 のエーテル結合を有してもよいアルキル基、 n 価のアシル基又はカルバモイル基、又は



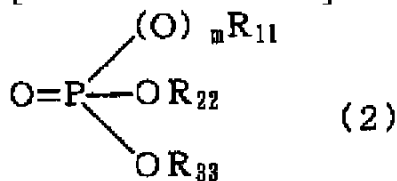
アルキレン基を表し、 R_7 は炭素数 1 ～ 10 のエーテル結合を有してもよいアル

キル基又は $\text{R}_0 - \text{O—N} \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{array} \text{X—}$ を表す； m は 0 又は 1 を表す；また B は

R_5 と結合してアルキレン基又はオキサジアルキレン基を示しても良い)

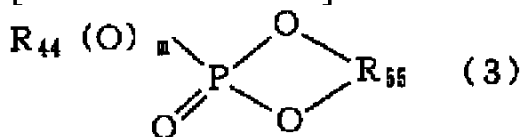
[0014]

[Chemical formula 5]



[0015]

[Chemical formula 6]



() [R₁₁, R₂₂, R₃₃, and R₄₄] [the alkyl group or fluorine atom substituted alkyl group of the straight chain shape of the carbon numbers 1-4, or the letter of branching] [express and] ;m;R₅₅ from which R₁₁, R₂₂, and R₃₃ may differ mutually indicates the alkylene group of the straight chain shape of the carbon numbers 2-8 or the letter of branching to be shows 0 or 1.

[0016]

[Mode for carrying out the invention]Hereafter, the fire-resistant electrolyte and nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention are explained in full detail.

[0017][in the compound denoted by the above-mentioned general formula (1)] [as an alkyl group denoted by R₀] Methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the 2nd butyl, tertiary butyl, Isobutyl, amyl, the 2nd amyl, hexyl, heptyl, octyl, Isooctyl, the 2nd octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, decyl, dodecyl, etc. are mentioned, and methyl, ethyl, propyl, and butyl are mentioned as an alkyl group denoted by R₁, R₂, R₃, and R₄. As an alkanetriyl group denoted by R in X, ethanetriyl, propanetriyl, butanetriyl, bird methylpropanetriyl, bird methylethanetriyl, etc. are mentioned. As R₅ in N-R₅ denoted by A, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the 2nd butyl, tertiary butyl, isobutyl, amyl, the 2nd amyl, hexyl, heptyl, octyl, isooctyl, the 2nd octyl, 2-ethylhexyl, etc. are mentioned, for example. It is expressed with B and, [as an n-valent acyl group or carbamoyl group] For example, acetyl, benzoyl, 4-trifluoro methylbenzoyl, SARICHIROIRU, OKIZAROIRU, dibutylcarbamoyl, a tolylene dicarba moil, a hexamethylenedicarba moil, malonyl, succinyl, horse mackerel POIRU, phthaloyl, propane-1,2,3-tricarbonyl, butane-1,2,3,4-tetracarbonyl, etc. are mentioned. Ethylene, propylene, trimethylene, tetramethylen, etc. are mentioned as an alkylene group denoted by R₆. [as an alkyl group denoted by B and R₇] Methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the 2nd butyl, tertiary butyl, Isobutyl, amyl, the 2nd amyl, hexyl, heptyl, octyl, isooctyl, the 2nd octyl, 2-ethylhexyl, methoxymethyl, methoxy ethyl, methoxy ethoxyethyl, ethoxyethyl, etc. are mentioned. Ethylene, 1,2-propylene, trimethylene, tetramethylen, etc. are mentioned as an alkylene group which R₂ and B combine and form, and oxa diethylene etc. are mentioned as an oxa dialkylene group.

[0018][as a piperidine compound denoted by the above-mentioned general formula (1)] Although a synthesizing method in particular is not limited, N-oxyl piperidine compound is obtained with a hyperoxidation compound and metal oxide catalysts, such as hydrogen peroxide, for example in a hindered amine compound system, It is compoundable by the reaction of this N-oxyl piperidine compound and the methyl radical generated by the pyrolysis of the di-t-butyl peroxide in the inside of an inert solvent like chlorobenzene.

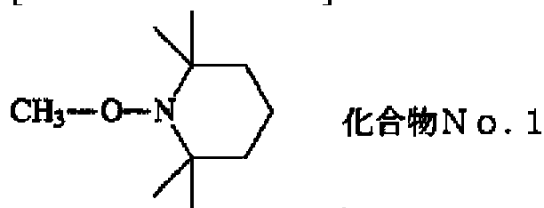
[0019]As the above-mentioned hindered amine system compound, for example 2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidine, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl 4-piperidone, 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl 4-piperidyl methyl methacrylate, 2, 2, 6, and 6-tetramethyl 4-piperidyl benzoate, 2, 2 and 6, and 6-tetramethyl 4-piperidyl stearate, 2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidyl benzoate, bis(2, 2, 6, and 6-tetramethyl 4-piperidyl)sebacate, Bis (1-octoxy 2, 2, and 6, 6-tetramethyl 4-piperidyl)sebacate, Tetrakis (2, 2, 6, and 6-tetramethyl 4-piperidyl)-1, 2 and 3, 4-butanetetracarboxylate, Bis(2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidyl)bis(tridecyl)-1, 2 and 3, 4-butanetetracarboxylate, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl 4-piperidyl)-2-butyl-2-(3,5-II tertiary butyl 4-hydroxybenzyl) malonate, 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl 4-PIPERIJINORU / diethyl succinate

polycondensation thing, 1,6-bis(2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidyl amino)hexane / dibromoethane polycondensation thing, A 1,6-bis(2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidyl amino)hexane / 2,4-dichloro-6-morpholino s-triazine polycondensation thing, 1,6 - Bis(2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidyl amino)hexane / 2,4-dichloro-6-third octyl amino-s-triazine polycondensation thing, 1,5,8,12-tetrakis [2,4-bis(N-butyl-N-(2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidyl) amino)-s-triazine 6-yl] -1,5,8,12-tetraaza dodecane, 1,6,11-tris [2,4-bis (N-butyl-N-(2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidyl) amino-s-triazine 6-ylamino)undecane, a 3,9-screw [1,1-dimethyl- 2-{tris (2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidyloxy carbonyloxy) butyl carbonyloxy} ethyl] -2, 4, 8, 10-tetraoxaspiro [5.5]Undecane etc. are mentioned.

[0020]Therefore, as a compound denoted by the above-mentioned general formula (1), following compound No.1 - No.19 grade are mentioned. However, thereby, this invention does not receive restriction at all.

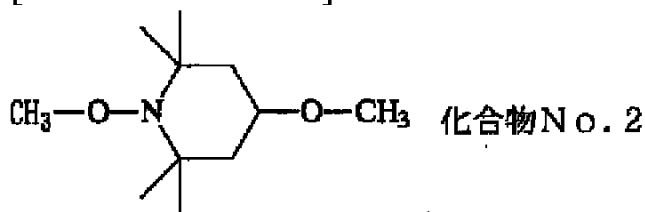
[0021]

[Chemical formula 7]



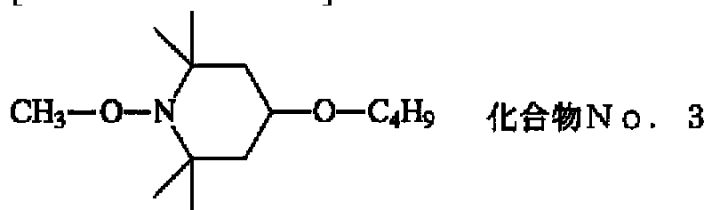
[0022]

[Chemical formula 8]



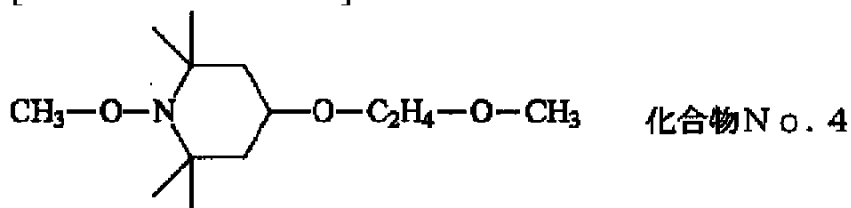
[0023]

[Chemical formula 9]



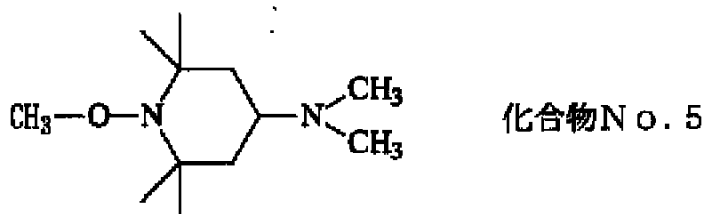
[0024]

[Chemical formula 10]

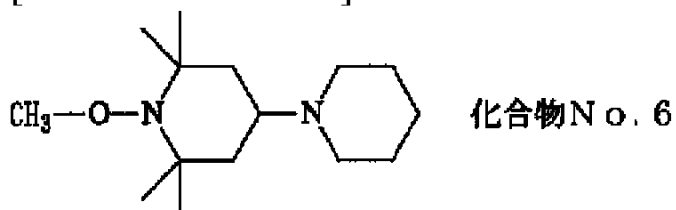


[0025]

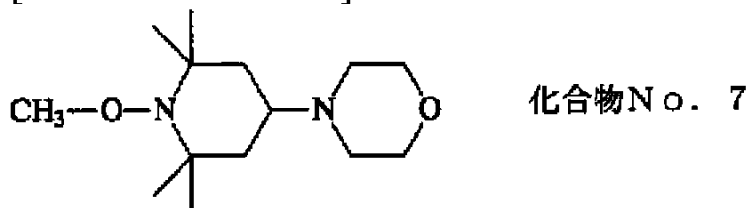
[Chemical formula 11]



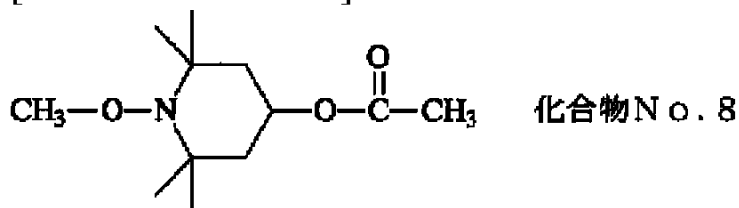
[0026]
[Chemical formula 12]



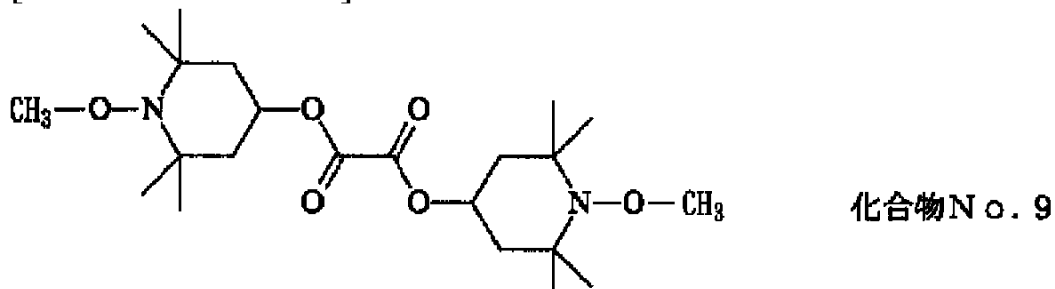
[0027]
[Chemical formula 13]



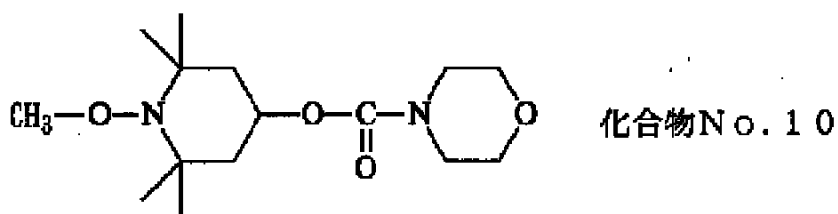
[0028]
[Chemical formula 14]



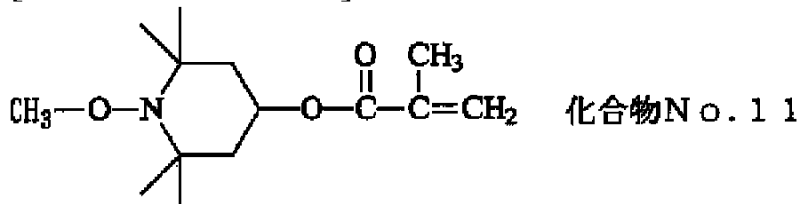
[0029]
[Chemical formula 15]



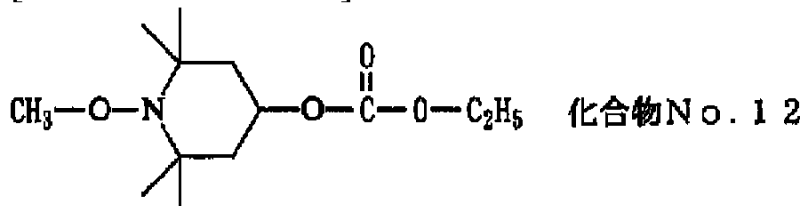
[0030]
[Chemical formula 16]



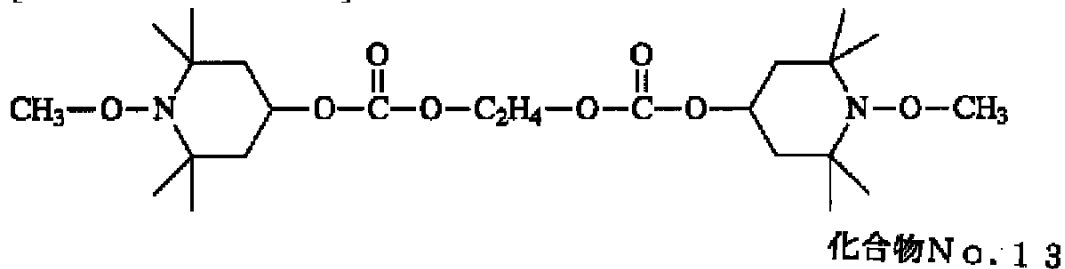
[0031]
[Chemical formula 17]



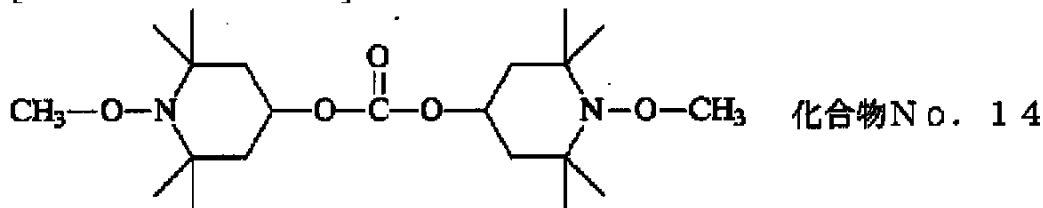
[0032]
[Chemical formula 18]



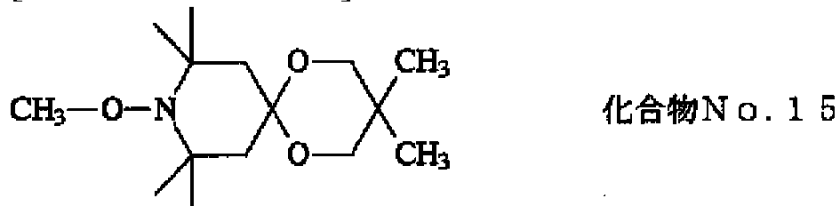
[0033]
[Chemical formula 19]



[0034]
[Chemical formula 20]

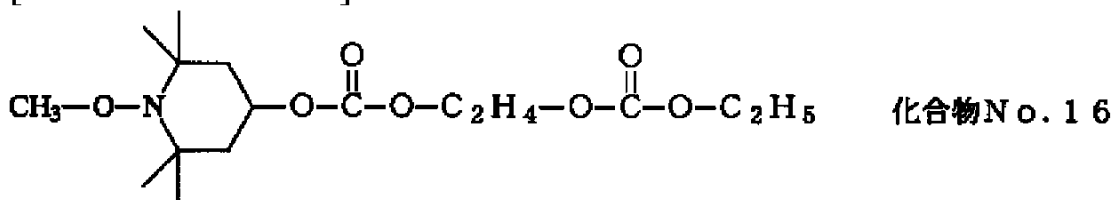


[0035]
[Chemical formula 21]



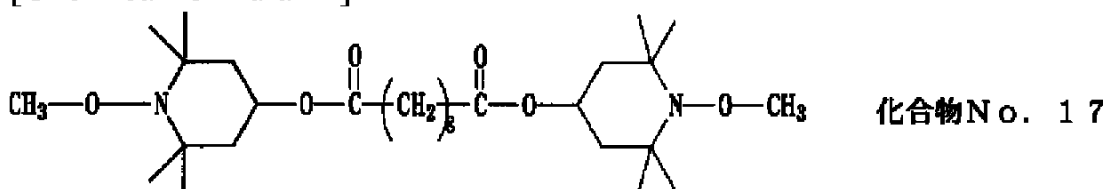
[0036]

[Chemical formula 22]



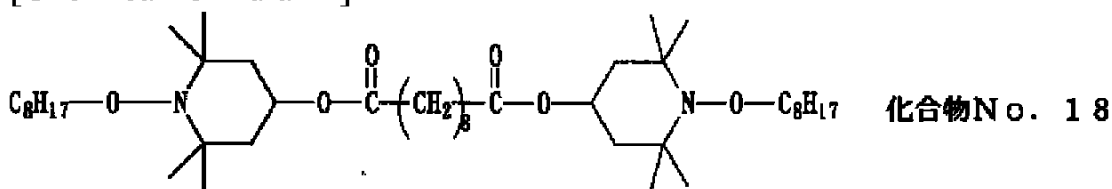
[0037]

[Chemical formula 23]



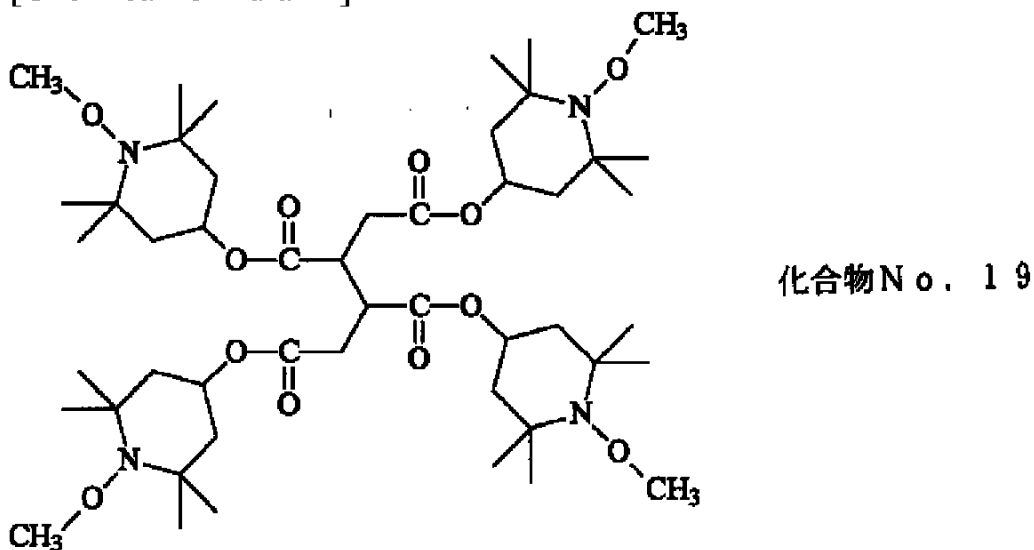
[0038]

[Chemical formula 24]



[0039]

[Chemical formula 25]



[0040]The amount of the compound used denoted by the above-mentioned general formula (1) has preferred 0.01 - 30 mass % to the organic solvent which constitutes an electrolyte, and especially its 0.1 - 20 mass % is preferred. Since the characteristics as a cell will be reduced if fire retardancy-ized effect with the amount sufficient by less than 0.01 mass % of the compound used denoted by the above-mentioned general formula (1) is not acquired but it adds exceeding 30 mass %, it is not desirable.

[0041]It will not be limited especially if it is an organic solvent usually used for the electrolyte of a

nonaqueous electrolyte secondary battery as an organic solvent, For example, a carbonate compound, a lactone compound, an ether compound, a sulfolane compound, They are mentioned by a dioxolane compound, a ketone compound, a nitril compound, halogenated hydrocarbon compound, etc., and specifically, Dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, diethyl carbonate, Ethylene carbonate, propylene carbonate, ethylene glycol dimethyl carbonate, Propylene glycol dimethyl carbonate, ethylene glycol diethyl carbonate, carbonate [, such as vinylene carbonate,]; -- lactone [, such as gamma-butyrolactone]; -- tetrahydrofuran. 2-methyltetrahydrofuran, 1,4-dioxane, anisole, Ether, such as monoglyme; Ketone; acetonitrile, such as dioxolane; 4-methyl-2-pentanone, such as sulfolane; 1,3-dioxolanes, such as sulfolane and 3-methylsulfolane, Halogenated hydrocarbon, such as nitrile; 1,2-dichloroethane, such as propionitrile, butyronitrile, valeronitrile, and benzonitrile; In addition to this, methyl formate, Dimethylformamide, dimethylthioformamide, dimethyl sulfoxide, etc. may be mentioned and they may be two or more of these mixtures. Since carbonate, lactone, ether, sulfolane, and dioxolanes are excellent in electrolytic solubility, permittivity, and viscosity among these organic solvents, it is desirable.

[0042][as electrolyte salt of nonaqueous electrolyte used for this invention] LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Li}$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{Li}$, LiI , LiAlCl_4 , They are mentioned by NaClO_4 , NaBF_4 , NaI , etc. and Inorganic salts, such as LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , and LiAsF_6 . Or since organic lithium salt, such as $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{Li}$, and $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{Li}$, is excellent in an electrical property, it is desirable.

[0043]As for especially the above-mentioned electrolyte salt, it is preferred to dissolve in the above-mentioned organic solvent so that 0.1-3.0 mol/l. of concentration in the electrolyte may become in 1. and 0.5-2.0 mol /. If the concentration of this electrolyte salt is smaller than 1. in 0.1 mol /, sufficient current density may not be obtained, and the stability of an electrolyte may be spoiled when larger in 3.0 mol / than 1.

[0044]Fire retardancy improves further by making the organic solvent which constitutes an electrolyte contain the phosphoric ester compound further denoted by the general formula (2) and/or (3) in addition to the N-oxyl 2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidine compound denoted by the above-mentioned general formula (1). [in the phosphoric ester compound denoted by the above-mentioned general formula (2) and/or (3)] [as an alkyl group of the carbon numbers 1-4 denoted by R_{11} , R_{22} , R_{33} , and R_{44}] Methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, the 2nd butyl, t-butyl, isobutyl, etc. are mentioned. As a fluorine atom substituted alkyl group, trifluoroethyl, difluoro ethyl, Monofluoroethyl, pentafluoro propyl, 2,2,3,3-tetrafluoro propyl, 1,1,1-trifluoro isopropyl, 1,3-difluoro 2-propyl, To hexafluoro isopropyl and 2,2,3,3,4,4,4-, PUTAFURUORO isopropyl, 2,2,3,3,4,4,4-hexafluoro butyl, hexafluoro 2-methylisopropyl, 3,3,4,4,4-heptafluoro 2-butyl, 4,4,4-trifluoro butyl, perfluoro t-butyl, etc. are mentioned. Ethylene, propylene, trimethylene, tetramethylen, ethylethylene, etc. are mentioned as an alkylene group of the straight chain shape of the carbon numbers 2-8 denoted by R_{55} , or the letter of branching.

[0045][as a phosphoric ester compound denoted by a general formula (2)] Trimethyl phosphate, dimethylethyl phosphate, methylethyl propyl phosphate, Methyldi ethyl phosphate, triethyl phosphate, bird propyl phosphate, Tributyl phosphate, dimethylmethane phosphonate, diethylmethane phosphonate, dimethylethane phosphonate, di-(2,2,2-trifluoroethyl)methane phosphonate, di-(2,2,2-trifluoroethyl) ethane phosphonate, etc. are mentioned. [as a phosphoric ester compound denoted by a general formula (3)] Methyl ethylene phosphate, methyl trimethylene phosphate, ethylethylene phosphate, 2,2,2-

trifluoroethyl ethylene phosphate, methyl-2,2-dimethyl- 1,3-propylene phosphate, ethylenemethane phosphonate, ethyleneethane phosphonate, etc. are mentioned.

[0046]The amount of the phosphoric ester compound used denoted by the above-mentioned general formula (2) and/or (3) has preferred 5 - 100 mass % to the organic solvent which constitutes an electrolyte, and especially its 10 - 100 mass % is preferred. Fire retardancy-ized effect sufficient by less than 5 mass % is not acquired.

[0047]The fire-resistant electrolyte of this invention can be prepared by usually dissolving a phosphoric ester compound and the above-mentioned electrolyte salt in an organic solvent the above-mentioned N-oxyl 2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidine compound and if needed by a publicly known method.

[0048]The nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention cannot receive restriction about other constituent features of the organic solvent and electrolyte salt which constitute the above-mentioned nonaqueous electrolyte secondary battery, i.e., a positive electrode, a negative electrode, and a separator in particular, but various materials used for the nonaqueous electrolyte secondary battery can be conventionally used for it as they are.

[0049]Here, [as positive active material which constitutes the above-mentioned positive electrode] For example, TiS_2 , TiS_3 , MoS_3 , FeS_2 , $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$, $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$, V_2O_5 , V_6O_{13} , etc. are mentioned. x in illustration of this positive active material shows the number of 0-1.

[0050]As negative electrode active material which constitutes the above-mentioned negative electrode, inorganic compounds, such as lithium, a lithium alloy, and a tin compound, a carbonaceous material, a conductive polymer, etc. are mentioned, for example.

[0051][as thermoplastics which the separator made of thermoplastics is used and is used for manufacture of this separator made of thermoplastics as the above-mentioned separator, for example] For example, high density polyethylene, low density polyethylene, straight-chain-shape low density polyethylene, Polyolefines, such as polypropylene, the polybutene 1, Poly 3-methylpentene, and ethylene propylene rubber, Although these mixtures [, such as fluororesin, polystyrene, polymethylmethacrylate and polydimethylsiloxane,], such as polytetrafluoroethylene, are mentioned, polyolefine is preferred from viewpoints of molding workability, chemical resistance, mechanical strength, etc. especially.

[0052]The above-mentioned separators made of thermoplastics may be double layer structures, such as a thing which made low melting point thermoplastics film production, high-melting thermoplastics film production, or a nonwoven fabric laminate, in order to prevent the jet or explosion of the cell content by pyrexia by shunt.

[0053]The shape in particular of the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention which consists of the above-mentioned composition does not receive restriction, but can use it as a cell of various shape, such as flat (button type), cylindrical, and a square shape. What changed the composition suitably in the range which does not spoil the effect of this invention can be used for the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention. Drawing 1 shows the cylindrical example of the nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention. In the figure, a negative electrode and 1' for 1 a negative electrode board and 1" a negative electrode lead and 2 A positive/negative current collection object, 3 -- a positive electrode and 4 -- a positive electrode lead and 5 -- an electrolyte and 6 -- a separator and 7 -- a positive electrode terminal and 8 -- a negative electrode terminal and 10 -- an electric insulating plate and 13 show a gasket, 14 shows a safety valve, and, as for a case and 12, a

nonaqueous electrolyte secondary battery and 11 show an PTC element 15, respectively.

[0054]Drawing 2 is a schematic diagram showing the basic composition of the lithium secondary battery which is a nonaqueous electrolyte secondary battery which used the fire-resistant electrolyte of this invention. The lithium secondary battery which is the nonaqueous electrolyte secondary battery 10 shown in drawing 2 comprises at least the negative electrode 1, the negative electrode current collection object 2, the positive electrode terminal 7, and the negative electrode terminal 8 which are constituted as an active material in lithium or a lithium alloy. This lithium secondary battery can use components other than the above usually used for a nonaqueous electrolyte secondary battery if needed.

[0055]The N-oxyl 2, 2, and 6, the 6-tetramethyl 4-piperidine compound by which the above-mentioned lithium secondary battery is expressed with the above-mentioned general formula (1) as the above-mentioned electrolytes 5, Since the fire-resistant electrolyte of this invention containing the phosphoric ester compound furthermore denoted by said formula general formula (2) and/or (3) if needed is used, ignition of an electrolyte is controlled and it is effective in improvement in the safety of a cell.

[0056]

[Working example]Hereafter, an embodiment explains this invention in detail. However, this invention is not restricted by the following embodiment.

[0057][Embodiments 1-11 and the comparative examples 1-7]

(The fire retardancy of an electrolyte, and valuation method of electric conductivity) Propylene carbonate (PC) 100 mass part, [the organic solvent which consists of each phosphoric ester compound Y mass part (it is a loadings notation to Table 1 and 2) shown in each 2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidine compound X mass part and Table 1 and 2 showing in Table 1 and 2] After measuring the electrolyte which dissolved LiPF_6 by the concentration of 1 mol/l. on a 2-ml petri dish and making it burn for 5 seconds by the burner of 5-cm flame, the oxygen index (O. I.) when intercepting a burner and continuing burning for 3 more minutes was measured. Electric conductivity (mS/cm) was measured at 10 kHz using impedance meter. The result is shown in Table 1 and 2.

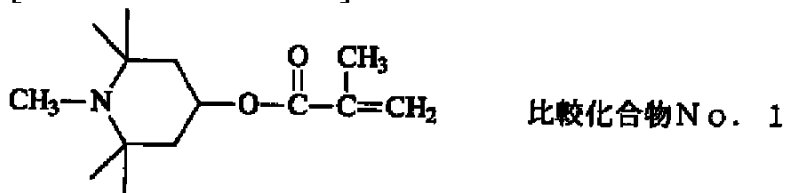
[0058]

[Table 1]

		ピペリジン化合物		酸素指数	電気伝導率 〔25℃〕 (mS/cm)
		化合物名	X		
実施例	1	化合物 No.11	5	25.0	6.37
	2	化合物 No.12	5	24.5	6.58
	3	化合物 No.14	5	25.5	6.60
		化合物 No.15	1	23.5	6.67
	4	化合物 No.15	5	25.0	6.63
	5	化合物 No.15	10	26.0	6.44
比較例	1	—	—	22.0	6.70
	2	比較化合物 No.1	5	22.0	6.06
	3	比較化合物 No.2	5	22.0	4.68

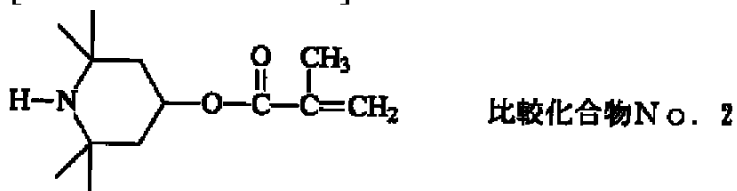
[0059]

[Chemical formula 26]



[0060]

[Chemical formula 27]



[0061]

[Table 2]

		ビペリジン化合物		リン化合物		酸素指数	電気伝導率 〔25℃〕 (nS/cm)
		化合物名	X	化合物名	X		
実施例	6	化合物 No.1	5	トリエチルホスフェート	20	31.0	6.02
	7	化合物 No.2	5	トリエチルホスフェート	20	30.5	6.24
	8	化合物 No.4	5	トリエチルホスフェート	20	30.0	6.27
	9	化合物 No.8	5	トリエチルホスフェート	20	31.0	6.14
	10	化合物 No.12	5	トリエチルホスフェート	20	30.0	6.16
	11	化合物 No.12	5	メタンホスホン酸ジエチル	20	30.0	6.03
比較例	4	比較化合物 No.1	5	メタンホスホン酸ジエチル	20	26.0	5.01
	5	比較化合物 No.2	5	トリエチルホスフェート	20	26.0	3.87
	6	—	—	トリエチルホスフェート	20	26.0	6.32
	7	—	—	トリエチルホスフェート	50	28.0	5.54

[0062] From the result of above-mentioned Table 1 and 2, even if it makes an electrolyte contain a 2, 2 and 6 other than compound used by this invention, and 6-tetramethyl 4-piperidine compound, the fire-resistant improvement effect will reduce not only not accepting but electric conductivity. Electric conductivity will be reduced, when the fire-resistant improvement effect with a phosphoric ester compound is small and it blends so much.

[0063] On the other hand, if an N-oxyl 2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidine compound and the fire-resistant electrolyte of this invention which contains a phosphoric ester compound if needed further are used, it is possible to improve the fire retardancy of an electrolyte by a little addition, and it is effective in the improvement in safety.

[0064]

[Effect of the Invention] The fire-resistant electrolyte of this invention has advanced fire retardancy, without being able to give fire retardancy by addition of a little phosphoric ester compounds, and reducing the performance as a cell by adding an N-oxyl 2,2,6,6-tetramethyl 4-piperidine compound.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is a perspective view showing the internal structure of the lithium secondary battery (cylindrical) as a nonaqueous electrolyte secondary battery of this invention as a section.

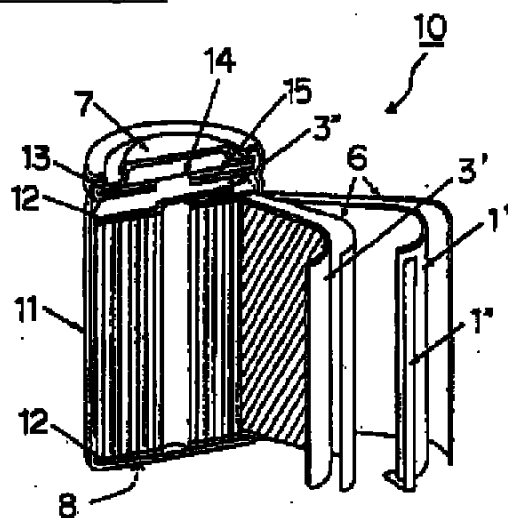
[Drawing 2] Drawing 2 is a ** figure showing the basic composition of the lithium secondary battery as a nonaqueous secondary battery of this invention.

[Explanations of letters or numerals]

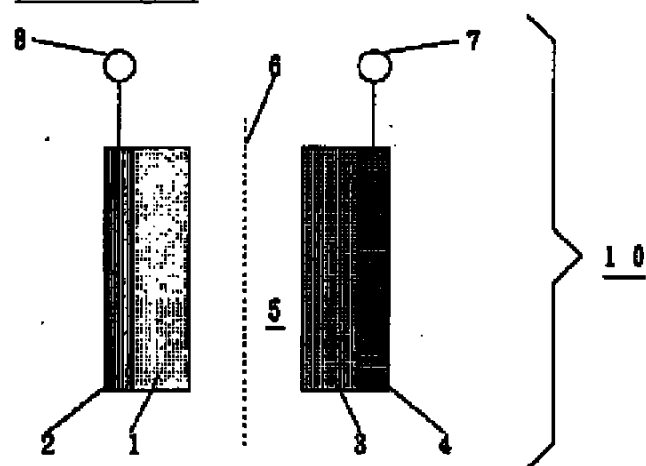
1 : negative electrode

- 1': Negative electrode board
 - 1'': Negative electrode lead
 - 2 : positive/negative current collection object
 - 3 : positive electrode
 - 4 : positive electrode lead
 - 5 : electrolyte
 - 6 : separator
 - 7 : positive electrode terminal
 - 8 : negative electrode terminal
 - 10: Nonaqueous electrolyte secondary battery
 - 11: Case
 - 12: Electric insulating plate
 - 13: Gasket
 - 14: Safety valve
 - 15: PTC element
-

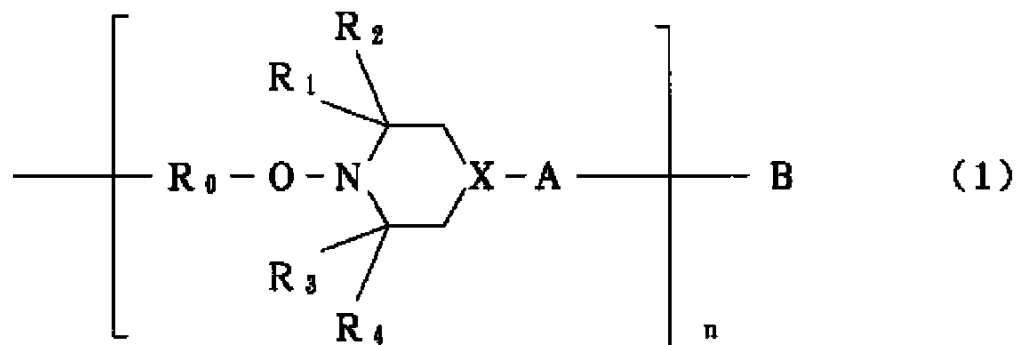
[Drawing 1]



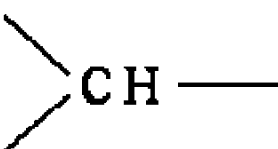
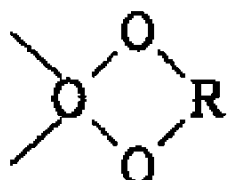
[Drawing 2]



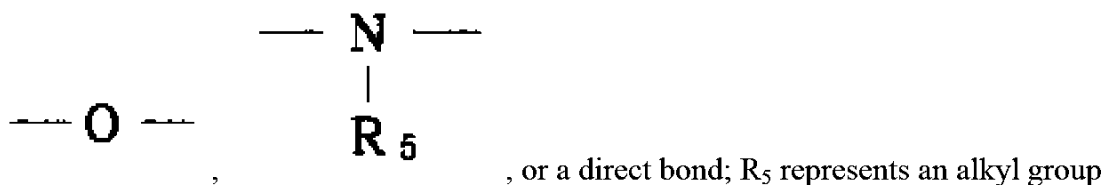
[Translation done.]



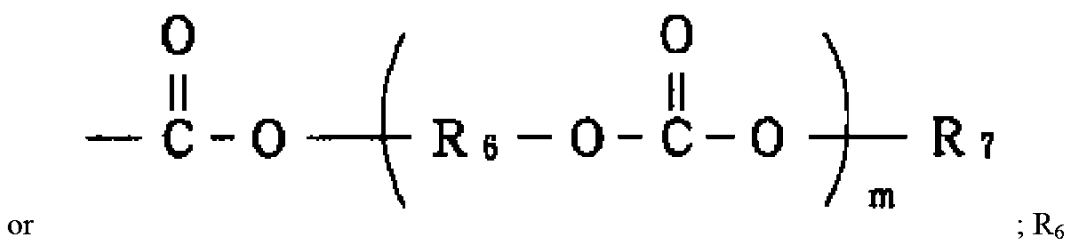
(Throughout the formula, R_0 represents an alkyl group with a carbon atom number of 1 – 18; R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 represent alkyl groups with a carbon number of 1 – 4; n represents

an integer between 1 – 6, X represents  or  ;

R represents an alkanetriyl group with a carbon number of 2 – 10; A represents

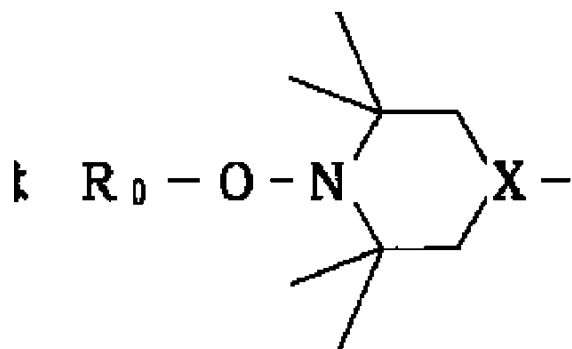


with a carbon number of 1 – 10; B represents hydrogen, an alkyl group that may have an ether bond with a carbon number of 1 – 10, an n -valent acyl group, or a carbamyl group,



represents an alkylene group with a carbon number of 1 – 10; R_7 represents an alkyl

group that may have an ether bond with a carbon number of 1 – 10 or



; m represents 0 or 1; B may be bonded with

R₅ and may represent an alkenyl group or an oxadialkenyl group.)